

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-75444
(P2002-75444A)

(43) 公開日 平成14年3月15日 (2002. 3. 15)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	A 5 H 0 2 9
4/02		4/02	B 5 H 0 5 0
4/58		4/58	C

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2000-261276(P2000-261276)

(22) 出願日 平成12年8月30日 (2000. 8. 30)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 寺嶋 英樹

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72) 発明者 福嶋 弦

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(74) 代理人 100067736

弁理士 小池 晃 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質電池

(57) 【要約】

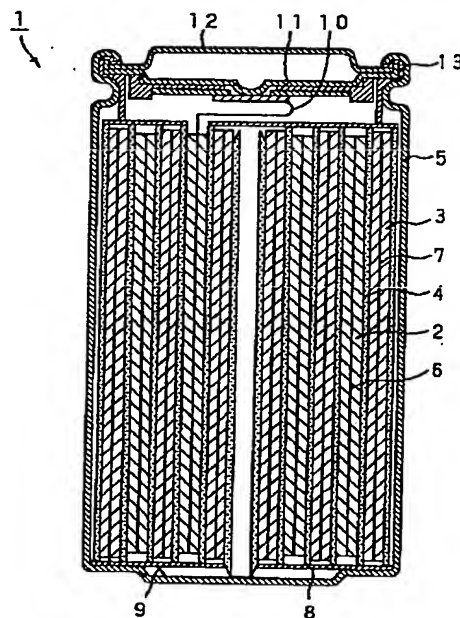
【課題】 電池容量及びエネルギー密度が高く、且つ高温特性に優れた非水電解質電池を安価にまた安定して提供する。

【解決手段】 正極活物質を有する正極と負極活物質を有する負極と非水電解質とを備えてなり、上記正極活物質は、一般式 $Li_{1+x}M_yMn_{2-x-y}O_4$ (式中、Mは、Li及びMn以外の金属元素である。また、 $0 \leq x \leq 0.15$ 、 $0 \leq y \leq 0.3$ である。) で表されるスピネル型リチウムマンガン酸化物を含有し、上記非水電解質は、下記一般式 (1) で表されるホスファゼン化合物を含有する。

【化1】



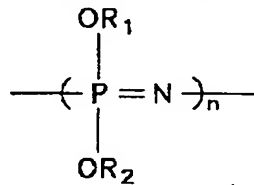
(式中、 R_1, R_2 は水素原子以外の元素で置換又は非置換した直鎖又は分枝のアルキル基、又は水素原子以外の元素で置換又は非置換した環状脂肪族アルキル基、又は置換又は非置換アルキレン基、アルキレンオキシド基であり、 n は1以上で100までの整数である)



- | | | |
|------------|----------|---------------|
| 1: 非水電解質電池 | 5: 電解質 | 9: 負極リード |
| 2: 正極 | 6: 正極集電体 | 10: 正極リード |
| 3: 負極 | 7: 負極集電体 | 11: 電流遮断用地板 |
| 4: セパレータ | 8: 絶縁板 | 12: 電池蓋 |
| | | 13: 絶縁封口ガスケット |

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極活物質を有する正極と、負極活物質を有する負極と、非水電解質とを備えてなり、上記正極活物質は、一般式 $Li_{1+x}M_yMn_{2-x-y}O_4$ (式中、Mは、Li及びMn以外の金属元素である。また、 $0 \leq x \leq 0.15$ 、 $0 \leq y \leq 0.3$ である。) で表され*



(式中 R_1, R_2 は水素原子以外の元素で置換又は非置換した直鎖又は分岐のアルキル基、又は水素原子以外の元素で置換又は非置換した環状飽和アルキル基、又は置換又は非置換アルキレン基、アルキレンオキシド基であり、 n は1以上で100までの整数である)

【請求項2】 上記一般式(1)で表されるホスファゼン化合物は、置換基 R_1 及び R_2 が、炭素数1~10の直鎖又は分岐のアルキル基であることを特徴とする請求項1記載の非水電解質電池。

【請求項3】 上記一般式(1)で表されるホスファゼン化合物は、置換基 R_1 及び R_2 が、少なくとも一部がフッ素原子で置換されてなる炭素数1~10の直鎖又は分岐

*るスピネル型リチウムマンガン酸化物を含有し、

上記非水電解質は、下記一般式(1)で表されるホスファゼン化合物を含有することを特徴とする非水電解質電池。

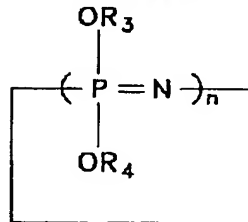
【化1】

... (1)

※岐のアルキル基であることを特徴とする請求項1記載の非水電解質電池。

【請求項4】 上記ホスファゼン化合物として、下記一般式(2)で表される環状ホスファゼン化合物を含有することを特徴とする請求項1記載の非水電解質電池。

【化2】



... (2)

(式中 R_3, R_4 は水素原子以外の元素で置換又は非置換した直鎖又は分岐のアルキル基、又は水素原子以外の元素で置換又は非置換した環状飽和アルキル基、又は置換又は非置換アルキレン基、アルキレンオキシド基であり、 n は3から10までの整数である)

【請求項5】 上記一般式(2)で表される環状ホスファゼン化合物は、置換基 R_3 及び R_4 が、炭素数1~10の直鎖又は分岐のアルキル基であることを特徴とする請求項4記載の非水電解質電池。

【請求項6】 上記一般式(2)で表されるホスファゼン化合物は、置換基 R_3 及び R_4 が、少なくとも一部がフッ素原子で置換されてなる炭素数1~10の直鎖又は分岐のアルキル基であることを特徴とする請求項4記載の非水電解質電池。

【請求項7】 上記負極は、リチウムをドーブ及び脱ドーブできる材料を含有することを特徴とする請求項1記載の非水電解質電池。

【請求項8】 上記リチウムをドーブ及び脱ドーブできる材料は、炭素材料であることを特徴とする請求項7記載の非水電解質電池。

【請求項9】 上記非水電解質は、非水溶媒に電解質が溶解されてなる非水電解液であることを特徴とする請求

項1記載の非水電解質電池。

【請求項10】 上記非水電解質は、高分子固体電解質であることを特徴とする請求項1記載の非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、正極と、負極と、非水電解質とを備えた非水電解質電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、カメラ一体型ビデオテープレコーダ、携帯電話、携帯用コンピュータ等のポータブル電子機器が多く登場し、その小型軽量化が図られている。そしてこれらの電子機器のポータブル電源となる電池、特に二次電池について、エネルギー密度を向上させるための研究がなされている。二次電池の中でもリチウムイオン電池は、従来の水溶液系電解液を用いた二次電池である鉛電池、ニッケルカドミウム電池と比較して大きなエ

エネルギー密度が得られるため、期待が大きく、研究開発が活発に進められている。

【0003】リチウム電池及びリチウムイオン電池に使用する非水電解液としては、炭酸プロピレンや炭酸ジエチル等の炭酸エステル系非水溶媒に、電解質として LiPF_6 を溶解させたものが、比較的導電率も高く、電位的にも安定である点から広く用いられている。

【0004】また、正極活物質としては、高い放電電位を有する $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_2$ (式中、Mは、Ni又はCoであり、Xの値は、充放電によって変化するが、通常、合成時には $X \approx 1$ 、また $Y \approx 1$ である。)等が知られている。

【0005】そして現在、高い放電電位と、高いエネルギー密度を有する正極活物質として知られる $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ を用いたリチウムイオン二次電池が実用化されている。しかしながら、この複合酸化物の原材料であるコバルトは、資源的に希少であり、また商業的に利用可能な鉱床が数少ない国に偏在しているため、高価で、価格変動が大きく、且つ将来的には、供給不安の伴うものである。

【0006】したがって、このような非水電解質二次電池の広範囲な普及を図るには、より安価で、資源的にも豊富な原材料で作製でき、なおかつ性能的に見劣りしない正極活物質が望まれている。

【0007】上記の解答例として $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ とほぼ同等の放電電位と実用エネルギー密度を有する $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{O}_z$ 或いは $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ が提案されている。

【0008】ニッケルは、コバルトに比べれば安価な材料であるが、さらに安価で供給不安の少ない原材料を用いて正極活物質を製造することがより好ましいことは言うまでもない。一方、マンガンは、コバルト、ニッケルに比べて安価であり、資源的にも豊富である。さらに、マンガン乾電池、アルカリマンガン乾電池、リチウム一次電池の材料としての二酸化マンガンは大量に流通しており、材料供給の面からも不安の少ない材料である。そこで、マンガン为原料とする非水電解液二次電池の正極活物質の研究が近年盛んに行われている。

【0009】各種マンガン原料とリチウム原料により合成されるリチウムマンガン複合酸化物には様々なものが報告されているが、このうち例えばスピネル型構造を有する $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_4$ (式中、 $X \approx 1$ であり、 $Y \approx 2$ である。)は、電気化学的に酸化することによりリチウムに対して3V以上の電位を示し、148mAh/gの理論充放

電容量を有する材料である。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】ところで、近年、電気自動車又はロードレベリング用として、大型非水電解液二次電池の開発が各方面で行われているが、電池が大型化するほどに原材料も多量に必要となることから、その広範な普及のためには安価で、資源的に豊富な原材料で作製できることが重要となる。したがって、大型非水電解液二次電池では、上記のスピネル型リチウムマンガン酸化物が正極活物質として有力視されている。

【0011】そこで、上記のスピネル型リチウムマンガン酸化物を正極活物質として用いた大型非水電解質二次電池の開発が各方面で行われているが、電池が大型化するほど使用時の内部発熱量が大きくなり、周囲の環境温度が室温近傍であった場合においても、電池内部は高温となる可能性が増大している。また、小型携帯機器用等として使用される小型の電池であっても、自動車の室内等の高温環境下で使用され得るため、電池内部は高温となる可能性が増大している。

【0012】しかしながらこれらのマンガン酸化物、或いはリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質として用いた非水電解質二次電池は、室温以上の環境下、すなわち高温環境下で使用した場合の劣化が大きいという欠点があった。これは、高温時にマンガン酸化物、或いはリチウムマンガン複合酸化物が不安定化し、電解液中へマンガンを溶出するためと考えられる。

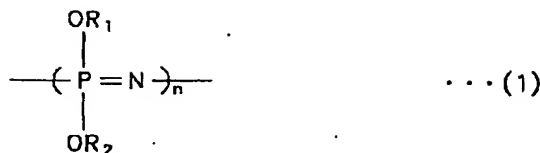
【0013】したがって、本発明は、従来の実情に鑑みて創案されたものであり、電池容量及びエネルギー密度が高く、且つ高温特性に優れた非水電解液電池を安価にまた安定して提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】以上の目的を達成するために、本発明に係る非水電解質電池は、正極活物質を有する正極と負極活物質を有する負極と非水電解質とを備えてなり、正極活物質は、一般式 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ (式中、Mは、Li及びMn以外の金属元素であり、 $0 \leq X \leq 0.15$ 、 $0 \leq Y \leq 0.3$ である。)で表されるスピネル型リチウムマンガン酸化物を含有し、非水電解質は、下記一般式(1)で表されるホスファゼン化合物を含有することを特徴とするものである。

【0015】

【化3】



(式中 R_1, R_2 は水素原子以外の元素で置換又は非置換した直鎖又は分岐のアルキル基、又は水素原子以外の元素で置換又は非置換した環状飽和アルキル基、又は置換又は非置換アルキレン基、アルキレンオキシド基であり、 n は1以上で100までの整数である)

【0016】 以上のように構成された本発明に係る非水電解質電池は、正極活物質として上記の一般式 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ で表されるスピネル型リチウムマンガン酸化物を含有するため、放電電圧が高く、容量の大きい非水電解質電池とされる。

【0017】 また、この非水電解質電池は、非水電解質に上記一般式(1)で表されるホスファゼン化合物を含有しているので、高温環境下における充放電サイクル特性に優れた非水電解質電池とされる。

【0018】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の実施の形態について説明する。なお、本発明は、以下の例に限定されることはなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において適宜変更可能である。

【0019】 図1は、本発明を適用した非水電解液電池の一構成例を示す縦断面図である。この非水電解液電池1は、フィルム状の正極2と、フィルム状の負極3とが、セパレータ4を介して密着状態で巻回された巻層体が、電池缶5内部に装填されてなる。そして、電池缶5内には非水電解液が注入されている。

【0020】 正極2は、正極活物質を含有する正極活物質層が、例えばアルミニウム箔等の金属からなる正極集電体6上に形成されている。

【0021】 ここで、本発明においては、正極活物質として、一般式 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ (式中、 M は Li 、 Mn 以外の金属元素であり、 $0 \leq x \leq 0.15$ 、 $0 \leq y \leq 0.3$ である。) で表されるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物を含有することを特徴とする。ここで、 Li 、 Mn 以外の金属元素である M としては、 Al 、 Mg 、 Fe 、 Ni 、 Cr 、 Co 、 Zn 、 Ti 等が挙げられる。

【0022】 一般式 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ で表されるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物は、高電圧を発生することができ、エネルギー密度に優れている。したがって、これらを正極活物質として使用することにより、電池容量が大きく、エネルギー密度の高い電池を作製することができる。

【0023】 また、マンガンは、コバルト、ニッケルに比べて安価であり、資源的にも豊富である。したがって、正極活物質として一般式 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ で表されるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物を含有させることにより、電池容量が大きく、エネルギー

密度の高い電池を安価に、安定して供給することが可能となる。

【0024】 また、上記正極合剤の結着剤としては、通常、電池の正極合剤に用いられている公知の結着剤を用いることができるほか、上記正極合剤に導電剤等、公知の添加剤を添加することができる。

【0025】 負極3は、負極活物質と結着剤とを含有する負極合剤を、負極集電体7上に塗布、乾燥することにより作製される。上記負極集電体7には、例えば銅箔等の金属箔が用いられる。

【0026】 例えばリチウム一次電池又はリチウム二次電池を構成する場合、負極材料としては、リチウム、リチウム合金、又はリチウムをドープ及び脱ドープできる材料を使用することが好ましい。リチウムをドープ及び脱ドープできる材料として、例えば、難黒鉛化炭素系材料やグラファイト系材料等の炭素材料を使用することができる。具体的には、熱分解炭素類、コークス類、黒鉛類、ガラス状炭素繊維、有機高分子化合物焼成体、炭素繊維、活性炭等の炭素材料を使用することができる。上記コークス類には、ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等がある。また、上記有機高分子化合物焼成体とは、フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したものを示す。

【0027】 上述した炭素材料のほか、リチウムをドープ及び脱ドープできる材料として、ポリアセチレン、ポリピロール等の高分子や SnO_2 等の酸化物を使用することもできる。また、リチウム合金として、リチウム-アルミニウム合金等を使用することができる。

【0028】 また、上記負極合剤の結着剤としては、通常リチウムイオン電池の負極合剤に用いられている公知の結着剤を用いることができるほか、上記負極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。

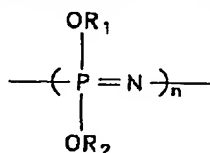
【0029】 非水電解液は、電解質を非水溶媒に溶解して調製される。

【0030】 電解質としては、通常、電池電解液に用いられている公知の電解質を使用することができる。具体的には、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 LiAlCl_4 、 LiSiF_6 等のリチウム塩を挙げることができる。その中でも特に LiPF_6 、 LiBF_4 が酸化安定性の点から好ましい。

【0031】 また、非水溶媒としては、従来、非水電解

液に使用されている種々の非水溶媒を使用することができる。例えば、炭酸プロピレン、炭酸エチレン等の環状炭酸エステルや、炭酸ジエチル、炭酸ジメチル等の鎖状炭酸エステル、プロピオン酸メチルや酪酸メチル等のカルボン酸エステル、γ-ブチrolラクトン、スルホラン、2-メチルテトラヒドロフランやジメトキシエタン等のエーテル類等を使用することができる。これらの非水溶媒は単独で使用しても良く、複数種を混合して使用しても良い。その中でも特に、酸化安定性の点からは、炭酸エステルを用いることが好ましい。

【0032】そして、本発明を適用した非水電解液電池1では、非水電解液がホスファゼン化合物を含有してい*

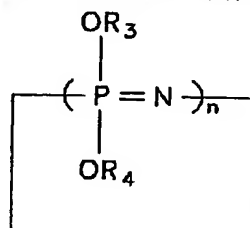


(式中 R₁, R₂ は水素原子以外の元素で置換又は非置換した直鎖又は分岐のアルキル基、又は水素原子以外の元素で置換又は非置換した環状飽和アルキル基、又は置換又は非置換アルキレン基、アルキレンオキシサイド基であり、nは1以上で100までの整数である)

【0035】上記一般式(1)で表されるホスファゼン化合物は、あまり分子量が大きくなると非水電解液の粘度が増加し、導電率が下がる。このため、一般式(1)において、R₁とR₂とは同一又は異なっても良く、-CH₃、-CH₂CH₃、-CH₂CH₂CH₃、-CH(CH₃)₂、シクロヘキシルなどの炭素数1~10のアルキル基であることが好ましい。また上記置換基又は側鎖基中の水素をフッ素、ホウ素などハロゲン元素で置換することも可能である。

【0036】これらのホスファゼン化合物として具体的には、例えばポリビスプロピルオキシホスファゼン等が挙げられるがこれに限定されるものではない。また、これらのホスファゼン化合物は、1種類を単独で用いても良いし、複数種を混合して用いても良い。

【0037】非水電解液は、一般式(1)で表されるホスファゼン化合物を、0.2重量%~10重量%の割合※



(式中 R₃, R₄ は水素原子以外の元素で置換又は非置換した直鎖又は分岐のアルキル基、又は水素原子以外の元素で置換又は非置換した環状飽和アルキル基、又は置換又は非置換アルキレン基、アルキレンオキシサイド基であり、nは3から10までの整数である)

【0040】上記一般式(2)で表される環状ホスファゼン化合物は、あまり分子量が大きくなると非水電解液の粘度が増加し、非水電解液の導電率が下がる。このため、一般式(2)において、R₃とR₄とは同一又は異

ることを特徴とする。非水電解液に、ホスファゼン化合物を含有させることで、非水電解液電池1の高温環境下における充放電サイクル特性を向上させることができる。これは、理由は明らかでないが、ホスファゼン化合物が弱塩基性であるため、酸化還元時における正極活物質のMnの溶出を抑制できるからであると考えられる。

【0033】そして、ホスファゼン化合物の中でも電気化学的安定性の観点から下記一般式(1)で表されるホスファゼン化合物を用いる。

10 【0034】
【化4】

... (1)

※で含有することが好ましい。非水電解液に含有するホスファゼン化合物が少なすぎると、正極活物質のMnの溶出を十分に抑制できず、非水電解液電池1の高温環境下における充放電サイクル特性を向上させる効果が十分ではない。また、非水電解液に含有するホスファゼン化合物が多すぎると、非水電解液の粘度が増加し、非水電解液の導電率が低下してしまう。したがって、非水電解液中のホスファゼン化合物の含有量を0.2重量%~10重量%の範囲とすることで、非水電解液の導電率を低下させることなく、非水電解液電池1の高温環境下における充放電サイクル特性を向上させることができる。

【0038】また、ホスファゼン化合物として、下記一般式(2)で表されるような環状ホスファゼン化合物を用いても良い。

【0039】

【化5】

... (2)

なっているとしても良く、-CH₃、-CH₂CH₃、-CH₂CH₂CH₃、-CH(CH₃)₂、シクロヘキシルなどの炭素数1~10の群から選択されるアルキル基であることが好ましい。また上記置換基又は側鎖基中の水素をフッ

素、ホウ素などハロゲン元素で置換することも可能である。

【0041】これらの環状ホスファゼン化合物として具体的には、例えばトリビスプロピルオキシシクロホスファゼン等が挙げられるがこれに限定されるものではない。また、これらの環状ホスファゼン化合物は、1種類を単独で用いても良いし、複数種を混合して用いても良い。

【0042】非水電解液は、一般式(2)で表される環状ホスファゼン化合物を、0.2重量%~10重量%の範囲で含有することが好ましい。非水電解液に含有する環状ホスファゼン化合物が少なすぎると、正極活物質中のMnの溶出を十分に抑制できず、非水電解液電池1の高温環境下における充放電サイクル特性を向上させる効果が十分ではない。また、非水電解液に含有する環状ホスファゼン化合物が多すぎると、非水電解液の粘度が増加し、非水電解液の導電率が低下してしまう。したがって、非水電解液中の環状ホスファゼン化合物の含有量を0.2重量%~10重量%の範囲とすることで、非水電解液の導電率を低下させることなく、非水電解液電池1の高温環境下における充放電サイクル特性を向上させることができる。

【0043】なお、上記においては、非水電解質として非水電解液を用いた非水電解液電池1を例に挙げて説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、非水電解質として高分子固体電解質、高分子ゲル状電解質等の固体電解質を用いたいわゆるポリマ電池であっても良い。ここで、高分子ゲル状電解質のマトリックスポリマとしては、有機高分子を用いても良く、また、無機高分子を用いても良い。そして、固体電解質にも上述した非水電解液と同様にホスファゼン化合物を含有させる。固体電解質に上述したようなホスファゼン化合物を含有させることで、ポリマ電池の高温環境下における充放電サイクル特性を向上させることができる。

【0044】非水電解質を高分子固体電解質、高分子ゲル状電解質等の固体電解質とする場合、可塑剤(非水電解液)でゲル化されたマトリックス高分子を含むが、このマトリックス高分子としては、ポリエチレンオキサイドやその架橋体等のエーテル系高分子、ポリメタクリレートエステル系、アクリレート系、ポリビニリデンフルオリドや、ビニリデンフルオリドとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体等のフッ素系高分子等が挙げられる。これらの高分子は、1種類を単独で用いても良いし、複数種を混合して用いても構わない。その中でも、酸化還元安定性の観点から、ポリビニリデンフルオリドや、ビニリデンフルオリドとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体等のフッ素系高分子を用いることが好ましい。

【0045】また、これらの固体電解質に含有させる可塑剤を構成する電解質や非水溶媒としては、非水電解液

の説明で記述したものが何れも使用可能である。

【0046】以上のように構成された非水電解液電池1は、次のようにして製造される。

【0047】正極2は、正極活物質と結着剤とを含有する正極合剤を、正極集電体6となる例えばアルミニウム箔等の金属箔上に均一に塗布、乾燥して正極活物質層を形成することにより作製される。上記正極合剤の結着剤としては、公知の結着剤を用いることができるほか、上記正極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。

【0048】負極3は、負極活物質と結着剤とを含有する負極合剤を、負極集電体7となる例えば銅箔等の金属箔上に均一に塗布、乾燥して負極活物質層を形成することにより作製される。上記負極合剤の結着剤としては、公知の結着剤を用いることができるほか、上記負極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。

【0049】以上のようにして得られる正極2と、負極3とを、例えば微孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレータ4を介して密着させ、渦巻型に多数回巻回することにより巻層体が構成される。

【0050】次に、その内側にニッケルメッキを施した鉄製の電池缶5の底部に絶縁板8を挿入し、さらに巻層体を収納する。そして負極の集電をとるために、例えばニッケルからなる負極リード9の一端を負極3に圧着させ、他端を電池缶5に溶接する。これにより、電池缶5は負極3と導通をもつこととなり、非水電解液電池1の外部負極となる。また、正極2の集電をとるために、例えばアルミニウムからなる正極リード10の一端を正極2に取り付け、他端を電流遮断用薄板11を介して電池蓋12と電気的に接続する。この電流遮断用薄板11は、電池内圧に応じて電流を遮断するものである。これにより、電池蓋12は正極2と導通をもつこととなり、非水電解液電池1の外部正極となる。

【0051】次に、この電池缶5の中に非水電解液を注入する。この非水電解液は、電解質を非水溶媒に溶解させて調製される。ここで、この非水電解液には、ホスファゼン化合物が含有されている。

【0052】次に、アスファルトを塗布した絶縁封口ガasket 13を介して電池缶5をかしめることにより電池蓋12が固定されて円筒型の非水電解液電池1が作製される。

【0053】上述した実施の形態では、二次電池を例に挙げて説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、一次電池についても適用可能である。また、本発明の電池は、円筒型、角型、コイン型、ボタン型等、その形状については特に限定されることはなく、また、薄型、大型等の種々の大きさにすることができる。

【0054】

【実施例】以下、具体的な実施例に基づいて本発明を説明する。

【0055】＜実施例1＞実施例1では、以下のよう

して非水電解液二次電池を作製した。

【0056】まず、負極を以下のようにして作製した。

【0057】まず、出発原料に石油ピッチを用い、不活性ガス気流中1000℃で焼成し、ガラス状炭素に近い性質の難黒鉛化炭素材料を得た。この難黒鉛化炭素材料についてX線回折測定を行ったところ、(002)面の面間隔は3.76オングストロームであり、また、真比重は1.58g/cm³であった。

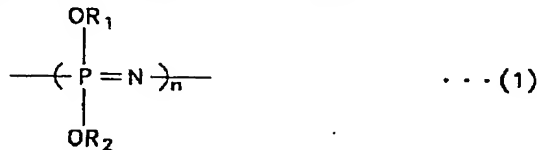
【0058】次に、得られた難黒鉛化炭素材料を粉碎し、平均粒径10μmの炭素材料粉末とした。この炭素材料粉末を90重量部と、結着剤を10重量部とを混合して負極合剤を調製した。ここで、結着剤にはポリフッ化ビニリデン(PVDF)を用いた。

【0059】最後に、負極合剤をN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状とした。そして、このスラリーを負極集電体である厚さ10μmの帯状の銅箔の両面に均一に塗布、乾燥して負極活物質層を形成した後、ロールプレス機で圧縮成型し、負極を作製した。

【0060】次に、正極を次のように作製した。

【0061】まず、炭酸リチウム(Li₂CO₃)粉末と炭酸マンガン(MnCO₃)粉末とをモル比でLi:Mn=1:2となるように混合し、空气中800℃で5時間焼成して正極活物質となるリチウムマンガ複合酸化物を得た。この試料を粉末X線解析により解析したところ、ISDDカード35-782に記載のLiMn₂O₄とほぼ一致した。

【0062】次に、得られたリチウムマンガ複合酸化物91重量部と、導電剤6重量部と、結着剤3重量部とを混合して正極合剤を調製した。ここで、導電剤にはグラファイトを用い、結着剤にはPVDFを用いた。 *30



(式中 R₁, R₂ は水素原子以外の元素で置換又は非置換した直鎖又は分岐のアルキル基、又は水素原子以外の元素で置換又は非置換した環状飽和アルキル基、又は置換又は非置換アルキレン基、アルキレンオキシド基であり、nは1以上で100までの整数である)

【0069】

※ ※【表1】

化合物	R 1	R 2	n
化合物 1	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	3~10
化合物 2	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃	3~10
化合物 3	CH ₂ CF ₂ CF ₃	CH ₂ CF ₂ CF ₃	3~10
化合物 4	(CH ₂ CH ₂ O) _n CH ₃	CH ₂ CF ₂ CF ₃	3~10
化合物 5	CF ₃ (CF ₂) _n CF ₃	CF ₃ (CF ₂) _n CF ₃	3~10
化合物 6	CF ₃ (CF ₂) _n CF ₃	CF ₃ (CF ₂) _n CF ₃	3~10

【0070】最後に、アスファルトを塗布した絶縁封口
ガasketを介して電池缶をかしめることにより電池蓋 50

*【0063】最後に、正極合剤を、N-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状とした。そして、このスラリーを正極集電体である厚さ20μmのアルミニウム箔の両面に均一に塗布、乾燥して正極活物質層を形成した後、ロールプレス機で圧縮成形することにより正極を作製した。

【0064】以上のようにして得られる正極と、負極とを、厚さ25μmの微孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレータを介して密着させ、渦巻型に多数回巻回することにより巻層体を作製した。

【0065】次に、その内側にニッケルメッキを施した鉄製の電池缶の底部に絶縁板を挿入し、さらに巻層体を収納した。そして負極の集電をとるために、ニッケル製の負極リードの一端を負極に圧着し、他端を電池缶に溶接した。また、正極の集電をとるために、アルミニウム製の正極リードの一端を正極に取り付け、他端を電流遮断用薄板を介して電池蓋と電気的に接続した。この電流遮断用薄板は、電池内圧に応じて電流を遮断するものである。

【0066】そして、この電池缶の中に非水電解液を注入した。この非水電解液は、プロピレンカーボネート(PC)を49重量%と、炭酸ジメチル(DMC)を49重量%と、ホスファゼン化合物を2重量%とを混合することにより調製した。

【0067】ここで、上記ホスファゼン化合物には、下記一般式(1)のR₁、R₂及びnが表1に示されるような置換基である化合物1を用いた。

【0068】

【化6】

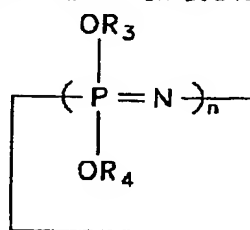
を固定して、直径が約18mm、高さが約65mmの円筒型の非水電解液二次電池を作製した。

【0071】＜実施例2＞非水電解液中に、ホスファゼン化合物として上記一般式(1)の R_1 及び R_2 が表1に示すような化合物2を2重量%添加したこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0072】＜実施例3＞非水電解液中に、ホスファゼン化合物として上記一般式(1)の R_1 及び R_2 が表1に示すような化合物3を2重量%添加したこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0073】＜実施例4＞非水電解液中に、ホスファゼン化合物として上記一般式(1)の R_1 及び R_2 が表1に示すような化合物4を2重量%添加したこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0074】＜実施例5＞非水電解液中に、ホスファゼン化合物として上記一般式(1)の R_1 及び R_2 が表1に*



(式中 R_3, R_4 は水素原子以外の元素で置換又は非置換した直鎖又は分岐のアルキル基、又は水素原子以外の元素で置換又は非置換した環状飽和アルキル基、又は置換又は非置換アルキレン基、アルキレンオキシド基であり、 n は3から10までの整数である)

【0078】

※ ※【表2】

化合物	R_1	R_2	n
化合物7	CH_2CH_3	CH_2CH_3	4
化合物8	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	3~5
化合物9	$\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	3~5
化合物10	$(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$	$(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$	3~5

【0079】＜実施例8＞非水電解液中に、環状ホスファゼン化合物として上記一般式(2)の R_3 及び R_4 が表2に示すような化合物8を2重量%添加したこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0080】＜実施例9＞非水電解液中に、環状ホスファゼン化合物として上記一般式(2)の R_3 及び R_4 が表2に示すような化合物9を2重量%添加したこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0081】＜実施例10＞非水電解液中に、環状ホスファゼン化合物として上記一般式(2)の R_3 及び R_4 が表2に示すような化合物10を2重量%添加したこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0082】＜実施例11＞非水電解液中に、ホスファゼン化合物として上記一般式(1)の R_1 及び R_2 が表1に示すような化合物4を1重量%と、環状ホスファゼン

*示すような化合物5を2重量%添加したこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0075】＜実施例6＞非水電解液中に、ホスファゼン化合物として上記一般式(1)の R_1 及び R_2 が表1に示すような化合物6を2重量%添加したこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0076】＜実施例7＞非水電解液中に、環状ホスファゼン化合物として下記一般式(2)の R_3 及び R_4 が表2に示すような化合物7を2重量%添加したこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0077】

【化7】

... (2)

化合物として上記一般式(2)の R_3 及び R_4 が表2に示すような化合物7を1重量%とを添加したこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0083】＜実施例12＞非水電解液中に、ホスファゼン化合物として上記一般式(1)の R_1 及び R_2 が表1に示すような化合物5を1重量%と、環状ホスファゼン化合物として上記一般式(2)の R_3 及び R_4 が表2に示すような化合物8を1重量%とを添加したこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0084】＜実施例13＞非水電解液中に、ホスファゼン化合物として上記一般式(1)の R_1 及び R_2 が表1に示すような化合物6を1重量%と、環状ホスファゼン化合物として上記一般式(2)の R_3 及び R_4 が表2に示すような化合物9を1重量%とを添加したこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0085】＜実施例14＞非水電解液を調製する際に、PCを49.9重量%と、DMCを49.9重量%と、上記一般式(1)の R_1 及び R_2 が表1に示すような

化合物1を0.2重量%とを混合することにより調製したこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0086】＜実施例15＞非水電解液を調製する際に、PCを45重量%と、DMCを45重量%と、上記一般式(1)のR₁及びR₂が表1に示すような化合物1を10重量%とを混合することにより調製したこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0087】＜実施例16＞非水電解液を調製する際に、PCを49.9重量%と、DMCを49.9重量%と、上記一般式(1)のR₁及びR₂が表1に示すような化合物5を0.2重量%とを混合することにより調製したこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0088】＜実施例17＞非水電解液を調製する際に、PCを45重量%と、DMCを45重量%と、上記一般式(1)のR₁及びR₂が表1に示すような化合物5を10重量%とを混合することにより調製したこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

*

*【0089】＜比較例1＞非水電解液を調製する際に、ホスファゼン化合物を添加せずに、PCを50重量%と、DMCを50重量%とを混合することにより調製したこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0090】＜比較例2＞非水電解液を調製する際に、PCを50重量%と、DMCを49.9重量%と、上記一般式(1)のR₁及びR₂が表1に示すような化合物1を0.1重量%とを混合することにより調製したこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0091】＜比較例3＞非水電解液を調製する際に、PCを44重量%と、DMCを44重量%と、上記一般式(1)のR₁及びR₂が表1に示すような化合物1を12重量%とを混合することにより調製したこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0092】以上のようにして作製した実施例1乃至実施例17及び比較例1乃至比較例3の電池の非水電解液の組成を表3にまとめて示す。

【0093】

【表3】

実施例	PC (重量%)	DMC (重量%)	化合物 (一般式(1))	化合物 (一般式(2))	非水電解液へのホスファゼン化合物の添加量の重量% (一般式(1))/一般式(2))
実施例1	49	49	化合物1	—	2/0
実施例2	49	49	化合物2	—	2/0
実施例3	49	49	化合物3	—	2/0
実施例4	49	49	化合物4	—	2/0
実施例5	49	49	化合物5	—	2/0
実施例6	49	49	化合物6	—	2/0
実施例7	49	49	—	化合物7	0/2
実施例8	49	49	—	化合物8	0/2
実施例9	49	49	—	化合物9	0/2
実施例10	49	49	—	化合物10	0/2
実施例11	49	49	化合物4	化合物7	1/1
実施例12	49	49	化合物5	化合物8	1/1
実施例13	49	49	化合物6	化合物9	1/1
実施例14	49.9	49.9	化合物1	—	0.2/0
実施例15	45	45	化合物1	—	10/0
実施例16	49.9	49.9	化合物5	—	0.2/0
実施例17	45	45	化合物5	—	10/0
比較例1	50	50	—	—	0/0
比較例2	50	49.9	化合物1	—	0.1/0
比較例3	44	44	化合物1	—	12/0

【0094】以上のようにして作製された各非水電解液二次電池について、初期放電容量、40℃及び60℃高温環境下における充放電サイクル特性を以下のようにして評価した。

【0095】＜初期放電容量＞初期放電容量は、各非水電解液二次電池に対して、23℃の条件下で1Aの定電流定電圧充電を上限4.2Vまで3時間行い、次に1Aの定電流放電を終止電圧2.5Vまで行うことにより求

めた。その結果を表4に示す。

【0096】

*【表4】

*

	初期容量 (mAh)	40℃-100サイクル後 放電容量維持率 (%)	60℃-100サイクル後 放電容量維持率 (%)
実施例1	1280	85.4	76.9
実施例2	1283	85.4	76.6
実施例3	1281	85.2	76.2
実施例4	1279	85.1	76.4
実施例5	1279	85.9	75.9
実施例6	1280	85.2	76.2
実施例7	1270	85.9	76.2
実施例8	1283	85.1	76.3
実施例9	1273	85.1	76.5
実施例10	1279	85.9	76.3
実施例11	1285	85.2	76.7
実施例12	1280	85.3	76.6
実施例13	1282	85.1	76.7
実施例14	1281	85.0	76.0
実施例15	1270	86.8	78.2
実施例16	1280	85.2	75.1
実施例17	1268	87.0	77.2
比較例1	1285	79.2	67.1
比較例2	1282	80.9	68.0
比較例3	1230	87.5	80.1

【0097】＜充放電サイクル特性＞充放電サイクル特性は、放電容量維持率により評価した。まず、各非水電解液二次電池に対して、40℃高温環境下において1Aの定電流定電圧充電を上限4.2Vまで3時間行い、次に1Aの定電流放電を終止電圧2.5Vまで行った。以上の工程を1サイクルとして、これを100サイクル行い、1サイクル目及び100サイクル目における放電容量を求めた。そして、1サイクル目の放電容量(C1)に対する、100サイクル目の放電容量(C2)の比率((C2/C1)×100)を放電容量維持率(%)として求めた。

【0098】また、60℃高温環境下においても、40℃高温環境下の場合と同様にして放電容量維持率(%)を求めた。

【0099】以上の結果を表4に合わせて示す。

【0100】初期放電容量に関しては、表4から、実施例1乃至実施例17及び比較例1乃至比較例3の非水電解液二次電池全てにおいて、良好な値を示していることが判る。これは、正極活物質として一般式 $Li_{(1+x)}Mn_{(2-x-y)}O_4$ (式中、MはLi、Mn以外の金属元素であり、 $0 \leq x \leq 0.15$ 、 $0 \leq y \leq 0.3$ である。)で表されるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物である $LiMn_2O_4$ を用いているためであるといえる。

【0101】充放電サイクル特性に関しては、表4から、実施例1乃至実施例17と比較例1を比較することにより、非水電解液中に上記一般式(1)で表されるホスファゼン化合物及び/又は上記一般式(2)で表される環状ホスファゼン化合物を含有する実施例1乃至実施例17の非水電解液二次電池は、非水電解液中に上記一般式(1)で表されるホスファゼン化合物及び上記一般式(2)で表される環状ホスファゼン化合物を含有しない比較例1の非水電解液二次電池に比べて、高温環境下における放電容量維持率、すなわち高温環境下における充放電サイクル特性が非常に優れていることが判った。このことより、非水電解質中に一般式(1)で表されるホスファゼン化合物及び/又は一般式(2)で表される環状ホスファゼン化合物を含有させることにより、高温環境下における放電容量維持率、すなわち高温環境下における充放電サイクル特性を向上させることができるといえる。

【0102】また、実施例14と比較例2とを比較すると、一般式(1)で表されるホスファゼン化合物を0.2重量%含有する実施例14の非水電解液二次電池は、高温環境下における放電容量維持率、すなわち高温環境下における充放電サイクル特性が良好な値となっている。それに対して、一般式(1)で表されるホスファゼ

ン化合物を0.1重量%しか含有しない比較例2の非水電解液二次電池は、40℃高温環境下、60℃高温環境下ともに放電容量維持率、すなわち高温環境下における充放電サイクル特性は、比較例1の非水電解液二次電池と同様に向上効果が認められない。このことより、非水電解液中に一般式(1)で表されるホスファゼン化合物及び/又は一般式(2)で表される環状ホスファゼン化合物を0.2重量%以上の範囲で含有させることにより、高温環境下における放電容量維持率、すなわち高温環境下における充放電サイクル特性を向上させることができるといえる。

【0103】また、実施例15と比較例3とを比較すると、実施例15、比較例3ともに高温環境下における放電容量維持率、すなわち高温環境下における充放電サイクル特性向上の効果が認められる。しかしながら、比較例3の非水電解液二次電池は、非水電解液中における一般式(1)で表されるホスファゼン化合物の含有量が多すぎるため、非水電解液の粘度が増大し、導電率が低下してしまったため、実用には不適であった。このことより、非水電解液中に一般式(1)で表されるホスファゼン化合物及び/又は一般式(2)で表される環状ホスファゼン化合物を10重量%以下の範囲で含有させることにより、高温環境下における放電容量維持率、すなわち高温環境下における充放電サイクル特性を向上させることができるといえる。

【0104】したがって、これらのことより、正極活物質として一般式 $Li_{(1+x)}M_yMn_{(2-x-y)}O_4$ (式中、MはLi、Mn以外の金属元素であり、 $0 \leq x \leq 0.15$ 、 $0 \leq y \leq 0.3$ である。)で表されるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物を有し、非水電解液中に一般式(1)で表されるホスファゼン化合物及び/又は一般式(2)で表される環状ホスファゼン化合物を0.2重量%以上10重量%以下の範囲で含有することにより、*

*良好な初期放電容量を有し、高温環境下における放電容量維持率、すなわち高温環境下における充放電サイクル特性に優れた非水電解液二次電池を作製することができるといえる。

【0105】<実施例18>正極活物質を作製する際に、炭酸マンガン($MnCO_3$)粉末と、炭酸リチウム(Li_2CO_3)粉末と、酸化クロム(Cr_2O_3)粉末とを、モル比で $Li:Cr:Mn=1:0.2:1.8$ となるように混合して空気中800℃で5時間焼成したこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0106】<実施例19>非水電解液を実施例6と同様にして調製したこと以外は、実施例18と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0107】<比較例4>非水電解液を比較例1と同様にして調製したこと以外は、実施例18と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0108】<実施例20>正極活物質を作製する際に、炭酸マンガン($MnCO_3$)粉末と、炭酸リチウム(Li_2CO_3)粉末と、酸化クロム(Cr_2O_3)粉末とを、モル比で $Li:Cr:Mn=1:0.15:1.85$ となるように混合して空気中800℃で5時間焼成したこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0109】<比較例5>非水電解液を比較例1と同様にして調製したこと以外は、実施例20と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0110】以上のようにして作製した実施例18乃至実施例20、比較例4及び比較例5の非水電解液二次電池の非水電解液の組成を表5にまとめて示す。

【0111】

【表5】

実施例	PC (重量%)	DMC (重量%)	化合物 (一般式(1))	化合物 (一般式(2))	非水電解液へのホスファゼン化合物の添加量の重量% (一般式(1))/一般式(2))
実施例18	49	49	化合物1	—	2/0
実施例19	49	49	化合物6	—	2/0
実施例20	49	49	化合物1	—	2/0
比較例4	50	50	—	—	0/0
比較例5	50	50	—	—	0/0

【0112】以上のようにして作製された各非水電解液二次電池について、初期放電容量、40℃及び60℃高温環境下における充放電サイクル特性を上記と同様にし

て評価した。その結果を表6に示す。

【0113】

【表6】

	初期容量 (mAh)	40℃-100サイクル後 放電容量維持率 (%)	60℃-100サイクル後 放電容量維持率 (%)
実施例18	1280	85.6	77.2
実施例19	1281	85.8	77.1
実施例20	1280	85.5	77.0
比較例4	1285	79.3	67.4
比較例5	1286	79.2	67.2

【0114】初期放電容量に関しては、表6から、実施例18、実施例19及び比較例4の非水電解液二次電池全てにおいて、全て良好な値を示していることが判る。これは、正極活物質として一般式 $\text{Li}_{(1+x)}\text{M}_y\text{Mn}_{(2-x-y)}\text{O}_4$ (式中、MはLi、Mn以外の金属元素であり、 $0 \leq X \leq 0.15$ 、 $0 \leq Y \leq 0.3$ である。) で表されるスピネル型リチウムマンガ複合酸化物である $\text{LiCr}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ を用いているためであるといえる。

【0115】充放電サイクル特性に関しては、表6から、実施例18、実施例19と比較例4を比較することにより、非水電解液中に上記一般式(1)で表されるホスファゼン化合物を含有する実施例18、実施例19の非水電解液二次電池は、非水電解液中に上記一般式

(1)で表されるホスファゼン化合物を含有しない比較例4の非水電解液二次電池に比べて、高温環境下における放電容量維持率、すなわち高温環境下における充放電サイクル特性が非常に優れていることが判った。このことより、非水電解質中に一般式(1)で表されるホスファゼン化合物を含有させることにより、高温環境下における放電容量維持率、すなわち高温環境下における充放電サイクル特性を向上させることができるといえる。

【0116】したがって、このことより、正極活物質として一般式 $\text{Li}_{(1+x)}\text{M}_y\text{Mn}_{(2-x-y)}\text{O}_4$ で示されるスピネル型リチウムマンガ複合酸化物を有し、非水電解液中に一般式(1)で表されるホスファゼン化合物を含有することにより、良好な初期放電容量を有し、高温環境下における放電容量維持率、すなわち高温環境下における充放電サイクル特性に優れた非水電解液二次電池を作製することができるといえる。

【0117】また、実施例20と比較例5とを比較すると、初期放電容量に関しては、表6から、実施例20及び比較例5の非水電解液二次電池において、双方とも良好な値を示していることが判る。これは、正極活物質として一般式 $\text{Li}_{(1+x)}\text{M}_y\text{Mn}_{(2-x-y)}\text{O}_4$ (式中、MはLi、Mn以外の金属元素であり、 $0 \leq X \leq 0.15$ 、 $0 \leq Y \leq 0.3$ である。) で表されるスピネル型リチウムマンガ複合酸化物である $\text{LiCr}_{0.15}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$ を用いているためであるといえる。

【0118】充放電サイクル特性に関しては、表6か

ら、非水電解液中に上記一般式(1)で表されるホスファゼン化合物を含有する実施例20の非水電解液二次電池は、非水電解液中に上記一般式(1)で表されるホスファゼン化合物を含有しない比較例5の非水電解液二次電池に比べて、高温環境下における放電容量維持率、すなわち高温環境下における充放電サイクル特性が非常に優れていることが判った。このことより、非水電解質中に一般式(1)で表されるホスファゼン化合物を含有させることにより、高温環境下における放電容量維持率、すなわち高温環境下における充放電サイクル特性を向上させることができるといえる。

【0119】したがって、このことより、正極活物質として一般式 $\text{Li}_{(1+x)}\text{M}_y\text{Mn}_{(2-x-y)}\text{O}_4$ で示されるスピネル型リチウムマンガ複合酸化物を有し、非水電解液中に一般式(1)で表されるホスファゼン化合物を含有することにより、良好な初期放電容量を有し、高温環境下における放電容量維持率、すなわち高温環境下における充放電サイクル特性に優れた非水電解液二次電池を作製することができるといえる。

【0120】次に、電池構成の非水電解液を高分子ゲル状電解質とし、同様の検討を行った。

【0121】<実施例21>実施例1と同様にして負極活物質層を片面に形成した負極を作製した。また、実施例1と同様にして正極を作製した。

【0122】次に、炭酸エチレン(EC)50体積%と炭酸プロピレン(PC)50体積%と表1に示される化合物6を2重量%加えた混合溶媒中に LiPF_6 を1.0mol/l溶解させた可塑剤30重量部、ポリビニリデンフルオライド10重量部、炭酸ジメチル60重量部を混合溶解させ、電解質溶液を調製した。

【0123】次に、この電解質溶液を正極及び負極の各活物質上に均一に塗布し、浸漬させ、常温で8時間放置して炭酸ジメチルを気化、除去してゲル状電解質を得た。

【0124】その後、正極と負極のゲル状電解質を対向させて張り合わせ、圧着することで幅2.5cm、長さ4.0cm、厚み0.3mmの平板型ゲル状電解質電池を作製した。なお、この平板型ゲル状電解質電池においては、上記負極と正極とをラミネートフィルムからなる外装材に收容し、各電極からリードを外部に引き出す構

20

30

40

50

成とした。

【0125】＜比較例6＞可塑剤中に表1に示される化合物6を添加しなかったこと以外は、実施例21と同様にして平板型ゲル状電解質電池を作製した。

【0126】以上のようにして作製された各平板型ゲル*

*状電解質電池について、初期放電容量、40℃及び60℃高温環境下における充放電サイクル特性を上記と同様にして評価した。その結果を表7に示す。

【0127】

【表7】

	初期容量 (mAh)	40℃-100サイクル後 放電容量維持率 (%)	60℃-100サイクル後 放電容量維持率 (%)
実施例21	31	86.2	77.6
実施例6	31	79.9	68.2

【0128】初期放電容量に関しては、表7から、実施例21及び比較例6の平板型ゲル状電解質電池において、双方とも良好な値を示していることが判る。これは、正極活物質として一般式 $Li_{(1+x)}M_yMn_{(2-x-y)}O_4$ （式中、MはLi、Mn以外の金属元素であり、 $0 \leq X \leq 0.15$ 、 $0 \leq Y \leq 0.3$ である。）で表されるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物である $LiMn_2O_4$ を用いているためであるといえる。

【0129】充放電サイクル特性に関しては、表7から、実施例21と比較例6を比較することにより、ゲル状電解質中に上記一般式(1)で表されるホスファゼン化合物を含有する実施例21の平板型ゲル状電解質電池は、ゲル状電解質中に上記一般式(1)で表されるホスファゼン化合物を含有しない比較例6の平板型ゲル状電解質電池に比べて、高温環境下における放電容量維持率、すなわち高温環境下における充放電サイクル特性が非常に優れていることが判った。このことより、ゲル状電解質中に一般式(1)で表されるホスファゼン化合物を含有させることにより、高温環境下における放電容量維持率、すなわち高温環境下における充放電サイクル特性を向上させることができるといえる。

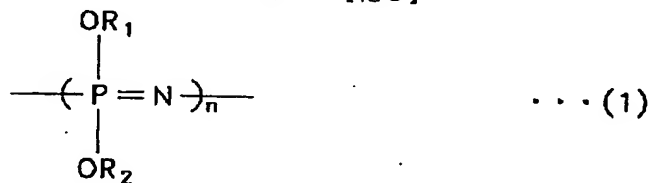
※【0130】したがって、このことより、正極活物質として一般式 $Li_{(1+x)}M_yMn_{(2-x-y)}O_4$ （式中、MはLi、Mn以外の金属元素であり、 $0 \leq X \leq 0.15$ 、 $0 \leq Y \leq 0.3$ である。）で表されるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物である $LiMn_2O_4$ を有し、ゲル状電解質中に一般式(1)で表されるホスファゼン化合物を含有することにより、良好な初期放電容量を有し、高温環境下における放電容量維持率、すなわち高温環境下における充放電サイクル特性に優れた平板型ゲル状電解質電池を作製することができるといえる。

【0131】

【発明の効果】本発明に係る非水電解質電池は、正極活物質を有する正極と負極活物質を有する負極と非水電解質とを備えてなり、正極活物質は、一般式 $Li_{1+x}M_yMn_{2-x-y}O_4$ （式中、Mは、Li及びMn以外の金属元素であり、 $0 \leq X \leq 0.15$ 、 $0 \leq Y \leq 0.3$ である。）で表されるスピネル型リチウムマンガン酸化物を含有し、非水電解質は、下記一般式(1)で表されるホスファゼン化合物を含有してなるものである。

【0132】

【化8】



（式中 R_1, R_2 は水素原子以外の元素で置換又は非置換した直鎖又は分岐のアルキル基、又は水素原子以外の元素で置換又は非置換した環状飽和アルキル基、又は置換又は非置換アルキレン基、アルキレンオキシド基であり、 n は1以上で100までの整数である）

【0133】以上のように構成された本発明に係る非水電解質電池は、正極活物質として上記の一般式 $Li_{1+x}M_yMn_{2-x-y}O_4$ で表されるスピネル型リチウムマンガン酸化物を含有するため、放電電位が高く、容量の大きい非水電解質電池を構成することが可能である。

【0134】また、マンガンは、コバルト、ニッケルに比べて安価であり、資源的にも豊富であるため、材料供給面においても不安要素の少ない材料である。したがっ

て、正極活物質として一般式 $Li_{(1+x)}M_yMn_{(2-x-y)}O_4$ で表されるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物を含有させることにより、電池容量が大きく、エネルギー密度の高い電池を安価に、安定して供給することが可能となる。

【0135】さらに、この非水電解質電池は、非水電解質に上記一般式(1)で表されるホスファゼン化合物を含有しているので、高温環境下における充放電サイクル

特性に優れた非水電解質電池を構成することが可能となる。

【0136】したがって、本発明によれば、電池容量及びエネルギー密度が高く、且つ高温特性に優れた非水電解質電池を安価にまた安定して提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

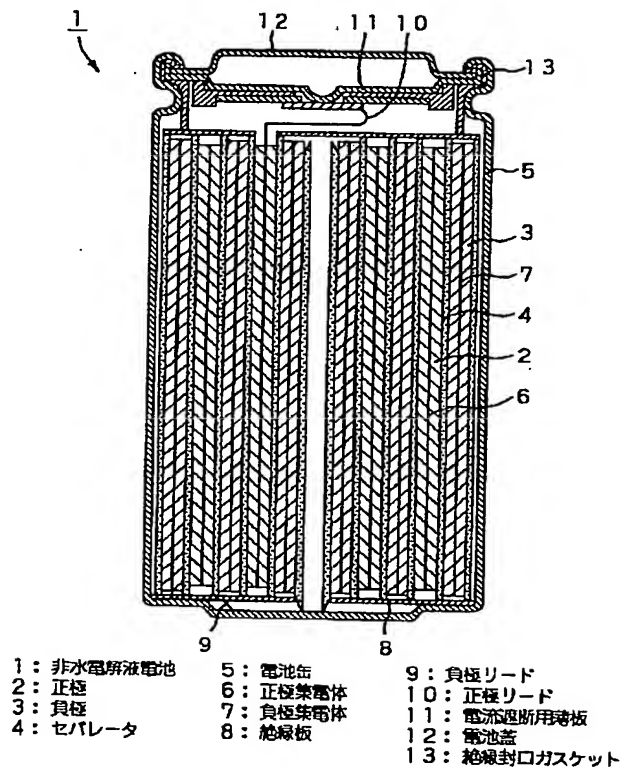
【図1】本発明を適用した非水電解液電池の一構成例を

示す縦断面図である

【符号の説明】

1 非水電解質電池、2 正極、3 負極、4 セパレータ、5 電池缶、6 正極集電体、7 負極集電体、8 絶縁板、9 負極リード、10 正極リード、11 電流遮断用薄板、12 電池蓋、13 絶縁封口ガasket

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 サム フィ
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AK03 AL06 AM03 AM04
AM05 AM06 AM07 AM16 BJ02
BJ14 EJ11 EJ12 HJ02
5H050 AA05 AA08 BA17 BA18 CA09
CB07 EA10 EA24 FA05 HA02